Die Oxydation von β-Binaphtol.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
Erlangen

vorgelegt von

Karl Jungholt
aus Bockhorst.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1929.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1929.

29:349

Referent: Professor Dr. R. Pummerer.
Dekan: Professor Dr. R. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Erlangen unter Leitung von Herrn Dr. Alfred Rieche ausgeführt.

Für die mir zuteil gewordene Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit mit Rat und Tat danke ich Herrn Dr. A. Rieche herzlich.

Ebenso spreche ich Herrn Prof. Dr. R. Pummerer für die liebenswürdige Förderung vorliegender Arbeit meinen ergebensten Dank aus.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil.

I. Über den von Bünzly und Decker gefundenen neutralen Körper 11
1. Darstellung 11
2. Die Konstitution des Körpers 12

II. Über die vermeintliche Oxynaphtoylbenzoesäure . . 15
1. Die Darstellung 15
2. Über die Konstitution der Säure 15
3. Zwei verschiedene Formen der β-Naphtoxanthonacrylsäure 20
4. Destillationsprodukte der β-Naphtoxanthonacrylsäure 21
5. Der β-Naphtoxanthon-4-acrylsäure-oxybinaphtylenoxydester das Zwischenprodukt, das zur ersten Dioxydgewinnung führte 22

III. Die Oxydation von β-Binaphtol 23
1. Ferricyankali 23
2. Kaliumpermanganat 27

IV. Synthetische Versuche zur Gewinnung der Oxy-naphtoyl-benzoesäure 29

Zusammenfassung 32

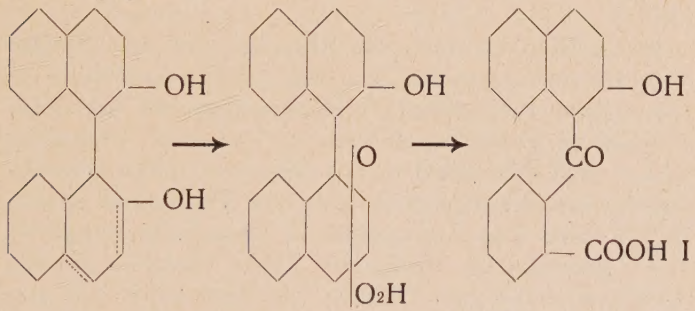
Experimenteller Teil 34

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533901_0070

Einleitung.

Zum ersten Male wurde von Walder und Peter[1]) eine Oxydation von β-Binaphtol versucht. Sie oxydierten mit Kaliumpermanganat in alkali-Lösung und fanden als Oxydationsprodukt eine Säure, die sie auf Grund ihrer Untersuchungen als 2-oxy-1-naphtoylbenzosäure (I) ansprachen. Diese Umsetzung wird durch folgende Formelbilder wiedergegeben:



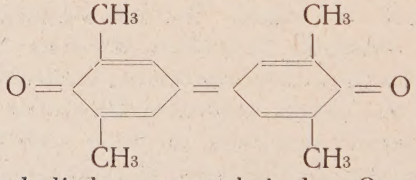
Später wurde von Bünzly und Decker[2]) die Oxydation von β-Binaphtol in alkalischer Lösung mit Ferricyankali untersucht. Bei den angewandten Verhältnissen entstand angeblich dieselbe Säure und zwar als Hauptoxydationprodukt, während ein kleinerer Teil aus einem neutralen Oxydationsprodukte bestand. Dieser neutrale, in Soda unlösliche Teil lieferte bei der Destillation Binaphtylendioxyd.

Sucht man bei den Phenoloxydationen nach einem einheitlichen Gesichtspunkt, um die Reaktionen erklären zu können, so findet man eine Abhängigkeit von den verschiedensten Einflüssen. Zunächst nimmt

1) Ber. 16. I. 299 (1883).
2) Ber. 38. 3271 (1905).

die Reaktionsfähigkeit der Phenole gegen Oxydation bezw. Dehydrierung stark ab durch die Einführung sogen. negativer Substituenten[3]). Während Oxybinaphtylenoxyd in Lösung schon durch Luft oxydiert werden kann, wird 1-Methyl-6-brom-2-naphtol[3]) nicht von Eisenchlorid in kalter wässriger Suspension angegriffen und Tetrachlor-p-kresol[3]) zeigt sich sogar gegen Ferricyankali in schwach alkalischer Lösung beständig. Ferner beobachtet man bei den Phenoloxydationen, die meist in alkalischer Lösung vorgenommen werden, eine große Abhängigkeit von der Stärke der Alkalität. β-Naphtol geht durch starke NaOH mit Ferricyankali sofort in alkaliunlösliche Produkte über, während bei schwacher Lauge Produkte entstehen, die noch alkalilöslich sind[4]).

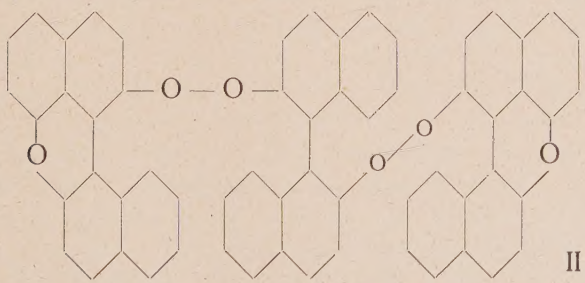
Schließlich ist noch die Abhängigkeit des Oxydationsverlaufes von der Art des Oxydationsmittels zu erwähnen. Ferrichlorid gibt meistens ein kernkondensiertes Dehydroprodukt, so bei dem Übergang von α- und β-Naphtol in die entsprechenden Binaphtole[4]), von der Kondensation von Thymol in Dithymol[5]), von Pseudocumenol in Dipseudocumenol[6]). Das phenolische Hydroxyl bleibt hierbei intakt, wenn es nicht zum Chinon oxydiert wird, wie bei der Behandlung von m-Xylenol mit Eisenchlorid, welches das Tetramethyldiphenochinon[7]) liefert:



Ferricyankali bevorzugt bei der Oxydation der Phenole die Hydroxylgruppe als Angriffsstelle und

3) Ber. 47. III. 2963 (1914) Pummerer und Cherbuliez.
4) Dianin Ber. 6, 1252; B, 7, 125. Ber. 8. 166.
5) Dianin Ber. 15, 1194.
6) Auwers, Ber. 17, 2983; Ber. 18, 2660.
7) Auwers und Markovits, Ber. 38, 226.

bildet über die Sauerstoffradikale Peroxyde, Chinoläther oder Chinone. Dieser Reaktionsmechanismus ist von Pummerer und Mitarbeitern bei den Naphtolen und speziell beim Binaphtol studiert worden. Pummerer und Frankfurter[8]) fanden, daß sich aus dem β-Binaphtol durch dehydrierende Mittel Oxybinaphtylenoxyd bildet, das aber sofort weiter dehydriert wird. Wie diese Oxydation im einzelnen verläuft, ist am besten bei der Oxydation von β-Binaphtol mit Ferricyankali von Pummerer und Riechе[9]) untersucht worden. Zunächst werden die beiden Hydroxylwasserstoffatome des Binaphtols wegoxydiert. Das Produkt ist aber nicht beständig und erfährt sofort eine innere Disproportion zum Oxyoxyd, das mit mehr Oxydationsmittel zum violetten Sauerstoffradikal dehydriert wird und als Aroxyl-Radikal mit Äther abgefangen werden kann. Es polymerisiert sich zwar zum Peroxyd, bildet aber sicherlich als Radikal das Zwischenprodukt für verschiedene andere Oxydationsprodukte des Binaphtols. Die Konstitution eines gemischten Peroxyds dieser Reihe, das β-β- bis -peroxy-binaphtylenoxyd (II) gibt



II

Einblick in diesen komplizierten Reaktionsmechanismus. Hiernach ist die Oxydation zuerst zum Oxyoxyd und weiter zum Aroxyl gegangen, das dann mit dem Mittelstück, dem noch nicht umgelagerten dehydrierten Binaphtol, zusammengetreten ist. Die

8) Pummerer und Frankfurter. Ber. 47, 1413.
9) Ber. 59, 2161. Formulierung siehe Formel VIII, IX.

Dissoziation dieser Verbindung in Sauerstoffradikale beweist, daß die freien Radikale an der Bildung beteiligt sind.

Wie eingangs erwähnt, sind schon früher Oxydationsprodukte des Binaphtols beschrieben worden. Sie sind aber von den Entdeckern wohl nicht richtig erkannt worden. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, diese Produkte des oxydativen Binaphtolabbaus unter Berücksichtigung des oben erwähnten Reaktionsverlaufes zu untersuchen. Eine besondere Rolle spielt hierbei der Körper, der wie Bünzly und Decker fanden, bei der Destillation Binaphtylendioxyd liefert und zur Entdeckung dieses interessanten Ringsystems führte, jedoch von den Autoren nicht aufgeklärt werden konnte.

Theoretischer Teil.

Über den von Bünzly und Decker gefundenen neutralen Körper.

1. Darstellung.

Verfährt man nach den Angaben von Bünzly und Decker[1]), so erhält man bei der Oxydation von β-Binaphtol mit Ferricyankali in alkalischer Lösung im Oxydationsprodukte einen alkaliunlöslichen, neutralen Körper, der bei der Destillation das Binaphtylendioxyd liefert. Leider findet sich bei Bünzly und Decker keine Angabe über das Aussehen des Körpers. Doch es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß nach unseren und Bünzly und Dekkers Versuchen in beiden Fällen dasselbe Produkt entstanden ist, da beide Male unter genau denselben Bedingungen gearbeitet worden ist. Die voneinander abweichenden Beobachtungen dürften wohl darauf zurückzuführen sein, daß das Produkt von Bünzly und Decker noch nicht genügend rein war, da dort ein Schmp. von 230° angegeben wird, während mein Rohprodukt erst bei 240° schmilzt. Nach der Vorschrift erhält man den Körper nur in geringer Ausbeute. In wenigstens 80%iger Ausbeute bildet er sich jedoch, wenn man bei 70 bis 80° arbeitet und pro Mol Binaphtol drei Sauerstoffaequivalent Oxydationsmittel einwirken läßt. Durch kurzes Kochen mit wenig Eisessig kann man die Verunreinigung leicht entfernen. Aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert zeigt der Körper einen konstanten, wenn auch nicht ganz scharfen Schmp. von 246—248°. (Nach Bünzly und Decker 230°.) Er ist stark gelb gefärbt und löst sich in konzentrierter

1) Ber. 38, 3271 f.

Schwefelsäure leuchtend rotbraun ohne Fluoreszenz nach Bünzly und Decker grün mit blauer Fluoreszenz). Aus den Analysen ging hervor, daß der Körper leicht mit Kristallösungsmitteln kristallisiert. In dem aus Chlorbenzol umgelösten Körper ließ sich auch leicht qualitativ Halogen nachweisen. Das Kristallösungsmittel war jedoch sehr schwer zu entfernen. 60stündiges Trocknen bei 180° im gewöhnlichen Vakuum ließ zwar dauernd eine Abnahme des Gewichtes beobachten, brachte aber keine Gewichtskonstanz. Im Hochvakuum bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° wird aber vollständige Konstanz erreicht. Die Abnahme bei der Substanz aus Benzol macht rund 12% aus und ergibt damit, daß ein Mol Substanz mit einem Mol Lösungsmittel kristallisiert. Bestätigt wird dieser Befund durch den Vergleich der Analysen. Für den vom Kristallösungsmittel befreiten Körper stimmt nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{10}H_{22}O_5$.

2. Die Konstitution des Körpers $C_{10}H_{22}O_5$.

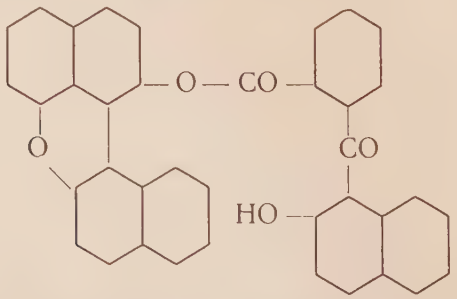
Die vollständige Unlöslichkeit in Alkalien und die ergebnislosen Acetylierungsversuche mit Essigsäureanhydrid-Pyridin-Gemisch schlossen das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe aus. Erfolglos verlief auch die Prüfung auf eine vielleicht vorhandene Ketogruppe mit den Ketonreagentien, Phenylhydrazin und Semicarbazid. Peroxydischer Sauerstoff ist ebenfalls nicht vorhanden; denn in angesäuerter acetonischer Jodkalilösung wird durch den Körper kein Jod frei gemacht. Kaliumpermanganat in Acetonlösung wurde durch den gelben Körper entfärbt. Dadurch wird das Vorhandensein einer olefinischen Doppelbindung sehr wahrscheinlich. Auffallend ist die Beständigkeit der Verbindung gegen Eisessig-Zinkstaub, wodurch sie auch durch stundenlanges Kochen nicht verändert wird. Diese Beobachtungen ermöglichten zunächst nicht die Aufstellung einer Formel.

Es zeigte sich nun, daß sich der Körper mit alkoholischer Kalilauge zerlegen läßt. Sowohl in der Wärme wie in der Kälte ging die Reaktion vor sich, in der Wärme auffallend leicht. Kocht man eine halbe Stunde, so ist der sonst gegen chemische Agenzien recht widerstandsfähige Körper vollständig verändert. Es lassen sich drei Spaltprodukte isolieren. Der größte Teil geht mit schwach gelber Farbe in Lösung. Ein kleiner Rückstand gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Lösung wie das Dioxyd und zeigte, aus Chlorbenzol umkristallisiert, den Schmp. von 240°. Es lag also Dioxyd vor. Aus dem mit Wasser verdünnten Filtrate fiel mit Salzsäure ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der noch die rotbraune Schwefelsäurereaktion wie der Ausgangskörper gab, jedoch in verdünnter 2%iger Natronlauge mit gelber Farbe vollständig löslich war. In kalter 20%iger Soda löste sich unter lebhafter CO_2-Entwicklung nur ein Teil. Es lag also eine Carbonsäure vor, die aus dem Sodafiltrat durch Ansäuern erhalten wurde. Sie sieht rein weiß aus. Nach dem Umkristallisieren zeigt sie den Schmp. von 256°. In Schwefelsäure löst sie sich grüngelb, in Alkalien fast farblos. Der in Soda unlösliche Teil gab mit konz. Schwefelsäure die karminrote Lösungsfarbe des Oxyoxyds. Durch quantitative Acetylierung nach Verley und Bölsing[1]) mit einer eingestellten Mischung von Essigsäureanhydrid und Pyridin läßt sich feststellen, daß nur Oxyoxyd vorhanden ist. Das dabei erhaltene Acetylderivat wurde noch durch Schmelzpunkt und Analyse eindeutig festgelegt. Das im Verseifungsrückstand verbliebene Dioxyd kann während der Reaktion aus dem Oxyoxyd entstanden sein, da sich das Oxyoxyd bei Stehen in Lösung leicht an der Luft zu Dioxyd oxydiert, Darnach wären als Komponenten nur Oxyoxyd und die Säure vorhanden.

---

1) Ber. 34, 3354.

Quantitative Untersuchungen der Verseifungsreaktion ergaben, daß in dem Körper $C_{10}H_{22}O_5$ 1 Mol Oxyoxyd mit 1 Mol Säure verbunden sind. Nimmt man an, daß die Säure, die als Hauptausbeute bei der Oxydation von β-Binaphtol mit Ferricyankali nach Bünzly und Decker entsteht, die auch den Schmp. von 256° hat, mit der aus der Verseifung erhaltenen Säure identisch ist, und weiterhin eine esterartige Verbindung von Oxyoxyd und Säure, so erhält man die Summenformel $C_{38}H_{22}O_5$, während die Analyse dieses Körpers $C_{10}H_{22}O_5$ ergibt. Da die Vermutung bestand, daß durch die Einwirkung von alkohol. Kali die Säure sich erst aus einem anderen Körper gebildet hatte, wurde auch mit konz. H_2SO_4 eine Verseifung vorgenommen, die auch die Spaltung in Oxyoxyd und Säure brachte. Die Säure erleidet unter dem Einfluß der Schwefelsäure eine Umwandlung in ein höher schmelzendes Produkt. Durch Analysen und Reaktionen konnte nachgewiesen werden, daß der Körper, der mit konz. Schwefelsäure aus dem Ester entsteht mit dem Körper, der mit Schwefelsäure direkt aus der Säure vom Schmp. 256° entsteht, identisch ist. Damit ist nachgewiesen, daß der neutrale Körper ein Ester zwischen Oxyokyd und der erwähnten Säure ist. Wird für die Säure die Formel als Oxynaphtoylbenzoesäure zugrunde gelegt, so entstünde folgendes Bild für den Oxyoxydester:



III

Es wurde schon erwähnt, daß für diesen Körper $C_{38}H_{22}O_5$ die Annalysen des Esters nicht stimmen.

Es liegt eine Differenz von 2 Kohlenstoffatomen vor. Andererseits schien die entstandene Säure mit der in der Literatur beschriebenen identisch zu sein. Um diese Unstimmigkeiten aufzuklären, mußte die Säure näher untersucht werden.

Über die vermeintliche Oxynaphtoylbenzoesäure.

1. Die Darstellung.

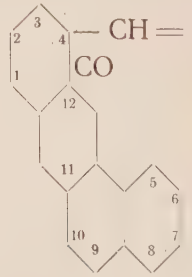
Zum Vergleich wurde die Oxynaphtoylbenzoesäure nach Walder[2]) durch Oxydation von β-Binaphtol mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und nach Bünzly und Decker[3]) durch Oxydation mit Ferricyankali hergestellt. Beim Vergleich zeigte sich, daß die nach drei verschiedenen Verfahren erhaltenen Säuren vollkommen identisch sind. Sie stimmten überein in Schmelzpunkt, Kristallform, Löslichkeit und vor allem in der analytischen Zusammensetzung. Zahlreiche Analysen ergaben immer dieselben Werte, die aber nicht auf eine Oxynaphtoylbenzoesäure $C_{18}H_{12}O_4$ sondern auf einen Körper von der Summenformel $C_{20}H_{12}O_4$ stimmen. Titrationen der Säure in alkoholischer Lösung heiß sowohl wie kalt gegen $\frac{n}{10}$ NaOH und Phenolphtalein als Indikator ergaben ein Äquivalent von 316 statt 292. Auch die ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Chlorbenzol nach der Mikromethode von Riecke[4]) ergaben die Bestätigung der Formel $C_{20}H_{12}O_4$ mit dem theoretischen Molekulargewicht von 316. Bei diesen Untersuchungen verhielten sich die Säuren, die nach den verschiedenen Verfahren hergestellt waren, vollkommen gleich.

2. Über die Konstitution der Säure.

Da bei Oxydation von Binaphtol aus dem Ringsystem eine Carboxylgruppe herausgestellt wird, muß eine Aufspaltung eines Ringes stattgefunden

2) Walder und Peter, Ber. 16. I. 300.
3) l. c.
4) B. 59, 2181.

haben. Da ferner die Säure in alkalischer Lösung permanganatempfindlich ist, kann bei Abwesenheit von OH-Gruppen auf eine olefinische Doppelbindung im Molekül geschlossen werden. Ferner ergab sich, daß keine Hydroxylgruppe vorliegt. Weder mit Dimethylsulfat noch mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat oder Pyridin konnte eine Einwirkung erreicht werden. Auch Benzoylchlorid wirkt nicht ein. Die Natriumbestimmung gibt die Werte für ein Mononatriumsalz. Ob eine Ketogruppe vorliegt, konnte mit Phenylhydrazin und Semicarbazid nicht festgestellt werden, da unter den verschiedensten Bedingungen keinerlei Einwirkung stattfindet. Daß die Verbindung gegen Benzopersäure, Chlorjod usw. nicht reagiert, ist nicht besonders verwunderlich. Dieses Verhalten findet man bei α-β-ungesättigten Säuren häufig. Brom in siedendem Schwefelkohlenstoff wird zwar angelagert, es entsteht ein Tetrabromderivat. Auch werden an 1 Molekül Säure 2 Mol Chlorjod angelagert. Das Vorhandensein einer Doppelbindung wird dadurch aber nicht bewiesen, da die Anlagerung von Halogen noch an einer anderen Stelle erfolgen kann. Diese Tetrahalogenderivate sind rotgelb gefärbt. Diese Färbung gibt zu der Vermutung Veranlassung, daß ein Oxoniumsalz vorliegt und ein Sauerstoffatom in pyronartiger Bindung vorhanden ist. Die Säure wäre also zu formulieren als



IV

β-Naphto-Xanthon-4-Acrylsäure.

Es gelingt nicht, etwa zwei lockerer gebundene Bromatome abzuspalten. Die anderen beiden Ha-

logenatome zeigen sich auch sehr locker gebunden und lassen sich bei längerem Stehen oder kurzem Kochen mit Aceton wieder entfernen. Es konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, aus dem man den Bromkörper ohne Einwirkung umkristallisieren konnte. Eisessig löste leicht. Der auskristallisierte Körper sah aber rot aus und zeigte ein andrees Verhalten als das Ausgangsmaterial. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 250° unscharf, während die Brom-Verbindung gegen 140° einen unscharfen Schmelzpunkt zeigt.

Die Beständigkeit der Säure gegen Benzopersäure könnte zu dem Einwand Veranlassung geben, daß die Doppelbindung nicht vorhanden wäre, zumal die Säure sich auch gegen Permanganat in Pyridin und Acetonlösung recht beständig erweist. Die Untersuchungen von Böeseken und Gelber[5]) bringen für diese Reaktionsträgheit eine Erklärung. Böeseken und Gelber machten bei Jodzahlbestimmungen die Beobachtung, daß manche Doppelbindungen nur sehr schwer in Reaktion zu bringen sind. Zimtsäure, die viel Verwandtschaft mit unserer Säure zeigt, setzt sich erst nach 5 Stunden mit Chlorjod vollständig um. Für diese Reaktionsbehinderung ist zuerst die Carboxylgruppe und dann der Phenylrest verantwortlich zu machen. Die ganz analogen Verhältnisse bei unserer Säure erklären ihre Reaktionsträgheit. Die nachherige leichte Abspaltbarkeit der Halogenatome findet durch die Beobachtungen von Böeseken eine Begründung. In manchen Lösungsmitteln wird das zuerst addierte Halogen quantitativ wieder abgespalten, sodaß auf diesem Umwege der Versuch gemacht wurde, eine Methode für die Bestimmung der Doppelbindungen auszuarbeiten.

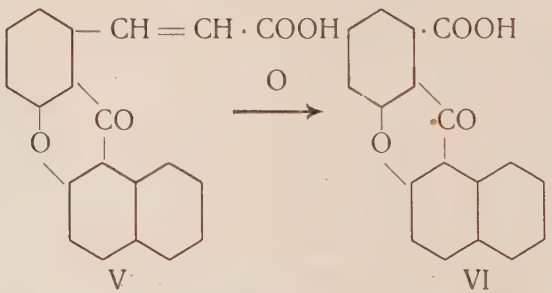
Bei der Behandlung mit Nitriersäure erleidet die Säure eine tiefgreifende Veränderung. Bei geeigneter Behandlung in der Wärme entsteht beim Ein-

5) Rec. 46. 158.

gießen in kaltes Wasser ein hellgelbes Produkt, bei kurzer Behandlung in der Kälte entsteht unter denselben Bedingungen aus der Säure ein violettes Produkt, das sich beim Trocknen nach rot verfärbt. Der Schmelzpunkt letzterer Substanz liegt bei 120°. Diese Reaktion ist wohl einmal als Anlagerung der Salpetersäure an die Doppelbindung und zum anderen auch als Addition an den Sauerstoff zum Oxoniumsalz zu erklären.

In der Spaltung der Säure in schmelzendem Alkali in β-Naphtol und Phtalsäure glaubten Walder und Peter einen Beweis dafür gefunden zu haben, daß ihre Säure β-Oxynaphtoylbenzoesäure sei. Ebenso wie aber jede olefinische ungesättigte Säure in der Alkalischmelze Essigsäure liefert, kann bei der Spaltung der Naphtoxanthonacrylsäure Phtalsäure entstehen.

Einen weiteren Konstitutionsbeweis für die Säure gelang es durch folgende Überlegungen zu erhalten. Wenn in der Säure der Acrylrest vorhanden ist, so mußte durch weitere Oxydation nach folgendem Schema die β-Naphtoxanthoncarbonsäure (VI) erhalten werden können:



Unter den Oxydationsprodukten von Binaphtol mit viel Permanganat wurde auch diese Säure gefunden. Sie sieht auch weiß aus wie die β-Naphtoxanthylacrylsäure, löst sich in verdünnten Alkali und Soda, zeigt mit Schwefelsäure dieselbe Lösungsfarbe und stimmt auch in der analytischen Zusammensetzung auf diese Formel. Der Schmelzpunkt liegt bei 263°.

Die Säure hat zwei Wasserstoffatome weniger als die Oxy-naphtoylbenzoesäure, wie die Analysen eindeutig ergeben. Daß Walter und Peter diese Säure im Gemisch mit der Säure $C_{20}H_{12}O_4$ in den Händen gehabt haben, wäre möglich, auch wenn sie keinen so hohen Schmelzpunkt der Säure gefunden haben. Dagegen spricht aber, daß sie ein Acetylprodukt der Säure erhalten haben. Behandelt man die Säure mit Essigsäureanhydrid-Pyridin-Mischung, so bekommt man das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

Wenn die Säure vom Schmelzpunkt 256° die angenommene Konstitution als β-Naphtoxanthon-4-acrylsäure besitzt, mußte sie sich bei weiterer Oxydation in die um 2 Kohlenstoffatome ärmere Säure überführen lassen. Wirklich läßt sich diese Operation auch durchführen, nämlich mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung. Die so erhaltene Säure ist dann natürlich permanganatbeständig. Bei der Oxydation mit Ferricyankali ist das Auftreten dieser Säure nie beobachtet worden. Ausgeschlossen ist es, daß Bünzly und Decker sie isoliert haben, da bei der geringen Menge Oxydationsmittel eine Bildung dieses Binaphtolabbauproduktes garnicht in Frage kommt.

Walder und Peter formulieren die Säure mit einer phenolischen Hydroxylgruppe und wollen sie durch eine Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Na-acetat nachgewiesen haben. Bei Nacharbeiten des Verfahrens wurden aber nicht die angegebenen dunklen amorphen Massen erhalten, sondern fast ein rein weißes Produkt. Beim Umlösen dieses Produktes in Eisessig kann man eine uns nicht erklärliche Beobachtung machen. Zuerst löst sich der Körper leicht und vollständig auf. Nach kurzer Zeit fiel aber ein Niederschlag aus, der auch durch längeres Kochen nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte. Erst in viel mehr Eisessig löste er sich wieder auf. Der rohe Körper schmolz scharf bei 135°. Nach kurzer Zeit wurde er wieder fest und

schmolz jetzt erst wieder bei 243°. Durch weiteres Umlösen und Reinigen wurde dieses hochschmelzende Produkt als Säure erkannt. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Aceton konnte auch das niedrigschmelzende Produkt gereinigt werden und zeigte dann einen ersten Schmelzpunkt von 141° und den zweiten bei 248°. Nach der Analyse ist kein Acetylderivat entstanden, sondern ein Körper von der analytischen Zusammensetzung von 80,54% C und 4,15% H und der wahrscheinlichen Summenformel $C_{20}H_{12}O_3$.

3. Zwei verschiedene Formen der 3-Naphtoxanthon-acrylsäure.

Bei längerem Kochen der Säure mit Pyridin-Essigsäureanhydrid-Gemisch erleidet die Säure eine Veränderung. Die hierdurch erhaltene weiße Substanz zeigt nach dem Reinigen durch Umkristallisieren einen Szhmelzpunkt, der über 300° liegt. Sie hat aber noch dieselbe analytische Zusammensetzung wie die Säure. Dieselbe Veränderung tritt ein, wenn man die Säure in Schwefelsäure löst und nach einer Stunde die Schwefelsäurelösung in Eiswasser gießt. Auch die Esterverseifung mit Schwefelsäure ließ dieses Produkt aus der Säurekomponente entstehen, wie schon oben erwähnt wurde. Es handelt sich hier nicht um eine Anhydridbildung, die zwischen zwei Mol Säure stattgefunden haben könnte. Denn die entstandene Substanz zeigt noch unverändert saure Eigenschaften und noch dieselbe Löslichkeit in Soda, Natronlauge, Eisessig, Chlorbenzol und Schwefelsäure. Die rückläufige Umlagerung der Säure, die man beim längeren Erwärmen mit Natronlauge erhält, ist daher nicht als Anhydridaufspaltung zu erklären. Die so erhaltene Säure zeigt den Schmp. von 256°.

Wahrscheinlich liegen hier stereoisomere Formen der Säure vor, da sie die gleiche analytische Zusammensetzung, die gleiche Molekülgröße haben

(wie in Chlorbenzol nach der ebullioskopischen Methode bestimmt wurde), und wir wohl schließlich keine andere Erklärungsmöglichkeit für die beiden Formen finden. Diese Isomerie erinnert an die Cis-trans-Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure,

wobei man der höher schmelzenden aus Analogiegründen die Trans-Konfiguration und der niedrigschmelzenden die Cis-Konfiguration zuschreiben kann. Die ähnlich gebaute Zimtsäure zeigt auch analoge Erscheinungen.

4. Destillationsprodukte der β-Naphtoxanthonacrylsäure.

Schon Bünzly und Decker destillierten die Säure und erhielten ein gelbes Produkt, das noch durch den Schmp. von 145—150° und die Löslichkeit in Schwefelsäure und Äther charakterisiert ist. Diese Versuche wurden nachgearbeitet, weil vielleicht aus diesen Destillationsprodukten ein bekannter Körper erhalten werden konnte, der einen Schluß auf das Gerüst der Säure erlaubt hätte. Das erhaltene Destillat ließ sich in einen in Äther leicht und in einen schwerlöslichen Anteil trennen. Der schwerlösliche Anteil gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung mit intensiv grüner Fluoreszenz. Er sieht gelbbraun aus und zeigt einen Schmp. von 229°. Die Analyse läßt die Zusammensetzung zu $C_{19}H_{12}O_2$ berechnen. Der leicht lösliche Anteil war nur schwer kristallin zu erhalten. Mit Alkohol durch Anrühren ließ sich ein gelblich-brauner Körper vom Schmp. 80° und der vermutlichen Zusammensetzung von 80,10% C und 4,32% H erhalten. In Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und bläulicher Fluoreszenz. Die Zinkstaubdestillation dieses Körpers ergibt ein gelbliches Produkt von sehr un-

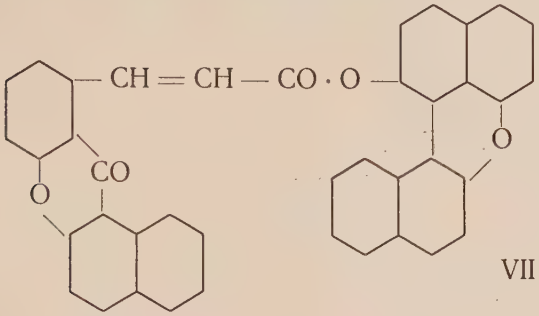
scharfem Schmp. unter 100°. Die Analyse stimmt ungefähr auf $C_{11}H_{10}O$. Diese Versuche brachten nicht den gewünschten Erfolg, da kein bekanntes Derivat vom Naphtoxanthontypus erhalten wurde. Die intensive Fluoreszenz der Schwefelsäurelösungen läßt jedoch den Schluß zu, daß es sich um ähnlich gebaute Körper handelt.

5. Der β-Naphtoxanthon-4-acrylsäure--oxybinaphtylenoxydester das Zwischenprodukt, das zur ersten Dioxydgewinnung führte.

Bünzly und Decker[6]) entdeckten durch Destillation des Oxyoxydesters das Binaphtylendioxyd. Bei der gänzlich ungeklärten Konstitution des Ausganskörpers war keine Möglichkeit vorhanden, sich ein Bild von diesem Vorgange zu machen. Nachdem wir jetzt wissen, daß nur Oxyoxyd und Säure als Komponenten in Frage kommen, war es möglich, diese einzeln daraufhin zu untersuchen, ob daraus Dioxyd entstehen kann. Hierbei ergab sich, daß Oxyoxyd, für sich allein destilliert, nur zu einem Teil und sehr uneinheitlich Dioxyd liefert. Destilliert man dagegen mit Zinkstaub, so geht Oxyoxyd, wie schon Pummerer und Frankfurter[7]) fanden, in Dioxyd über und zwar fast quantitativ. Der Zinkstaub wirkt hier also dehydrierend und diese Bildung zeigt, wie außerordentlich groß die Bildungstendenz des Binaphtylendioxyds ist. Da die Säure ganz andere Destillationsprodukte als das Oxyoxyd liefert, kommt nur die Oxyoxydkomponente des Esters für die Bildung des Dioxyds in Frage. Bei dieser Umsetzung wirkt vielleicht die Säurekomponente, die ja eine Ketogruppe enthält, dehydrierend. Das Destillationsprodukt des Esters gibt darüber keinen Aufschluß, da neben Dioxyd ein undefinierbares harziges Produkt mit teerartigem Geruch gefaßt wurde.

6) Ber. 38. 32071.
7) Ber. 47. 1413.

Für den Ester ist durch die Untersuchungen die folgende Formulierung die wahrscheinlichste:



VII

Auch die Lösungsfarbe in Schwefelsäure kann als Beweis gelten. Sie ist, wie sich schon aus der Verseifung ergibt, als Mischfarbe der beiden Komponenten aufzufassen. Mischt man nämlich die gelbgrüne Lösung der Säure mit der karminroten des Oxyoxyds, so erhält man bei entsprechenden Mengen genau den Farbton der Schwefelsäurelösung des Esters.

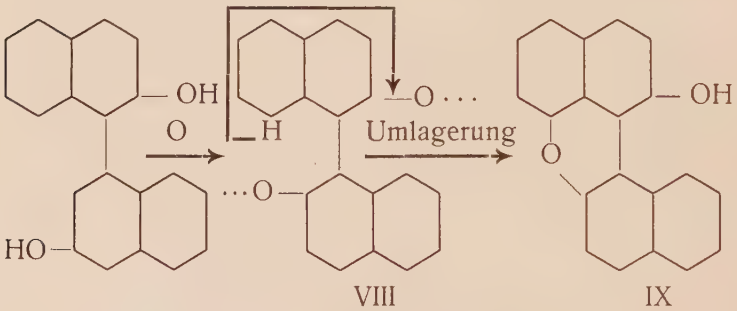
III. Die Oxydation von β-Binaphtol.

1. Ferricyankali.

Bünzly und Decker oxydierten Binaphtol mit einer Menge Ferricyankali, die pro Mol Binaphtol ungefähr zwei Sauerstoffaequivalent entspricht. Bei der Nachprüfung der quantitativen Verhältnisse zeigte sich, daß in diesem Falle bei noch so langer Einwirkungsdauer immer noch unverändertes Binaphtol vorhanden ist. Die Ausbeute von 74% Säure ist theoretisch unmöglich. Auch sonst wurden Abweichungen von den Befunden von Bünzly und Decker festgestellt. Säuert man das Oxydationsfiltrat an, so erhält man im Niederschlag fast nur unverändertes Binaphtol. Durch Extrahieren mit heißer Soda konnte nur sehr wenig Säure erhalten werden. Das Na-Salz der Säure ist auch so schwer löslich, daß die Säure im Oxydationsniederschlag verbleibt. Wahrscheinlich haben sich Bünzly und

Decker täuschen lassen und das unveränderte Binaphtol in die hohe Ausbeute an Säure eingerechnet. Erst wenn pro Mol Binaphtol 3 Sauerstoffaequivalent Oxydationsmittel angewandt werden, wird alles Binaphtol oxydiert.

Die Oxydation geht über verschiedene Zwischenstufen. Nach Rieche[8]) entsteht zunächst eine gelbe Fällung, die bald violett wird. Dabei werden zunächst die Wasserstoffatome der beiden Hydroxylgruppen zum Radikal (VIII) dehydriert, welches dann intramolekular eine Umlagerung zum Oxyoxyd (IX) erfährt:



Das Oxyoxyd wird sofort weiter dehydriert zum violetten Sauerstoffradikal, welches sich zum Peroxyd polymerisieren, aber auch anders reagieren kann.

Interessant ist es, diese Reaktion in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu studieren. Bei diesen Versuchen wurden immer pro Mol Binaphtol 3 Sauerstoffaequivalent Oxydationsmittel angewandt. Bei 0° wurden nach 8 Stunden Einwirkung 40% unverändertes Binaphtol zurückerhalten. Der schwer filtrierbare Niederschlag sieht violett aus und enthält etwas Säure neben nicht identifizierbaren Produkten. Die Unvollständigkeit der Umsetzung ist wohl auf die durch die niedere Temperatur verminderte Reaktionsfähigkeit zurückzuführen.

8) Rieche, Dissertation Erlangen 1925.

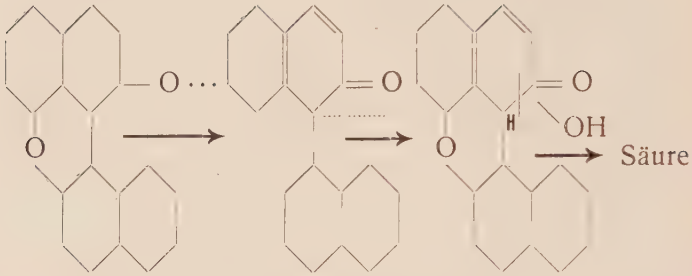
Bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion vollständig, d. h. in dem Sinne, daß alles Binaphtol an der Reaktion teilnimmt. Der zuerst auftretende violette Niederschlag verfärbt sich am Schluß der Reaktion nach grau. Neben wenig Säure und etwas Ester entstehen auch jetzt undefinierbare Produkte, die einen großen Teil der Ausbeute ausmachen.

Die Reaktionstemperatur von 40—50° läßt als faßbares Produkt neben wenig Säure und sehr wenig Ester Oxyoxyd entstehen. Das Rohoxydationsprodukt zeigt einen Gehalt an Oxyoxyd von 70%, der durch Titration nach Verley und Bölsing ermittelt wurde. Der beim Zutropfen der Lösung des Oxydationsmittels auftretende violette Niederschlag verschwindet nach kurzer Zeit. Das Oxydationsprodukt sieht jetzt dunkelgrün aus.

Eine bei 60° vorgenommene Oxydation brachte an Ausbeute neben viel Oxyoxyd Säure und Ester, während bei 70—80° sich die Verhältnisse so verschoben haben, daß fast nur Ester neben sehr wenig Säure entsteht. Die Ausbeute an Ketoester beträgt rund 80%. Der auch hier zuerst auftretende violette Niederschlag verschwindet momentan. Das Produkt sieht gelb aus.

Bei diesen Versuchen scheint die Oxydation prinzipiell nach zwei verschiedenen Richtungen zu verlaufen, indem bei niederer Temperatur Säure und bei höherer hauptsächlich Ester entsteht. Der Reaktionsverlauf bei niedriger Temperatur läßt sich vielleicht folgendermaßen formulieren. Das violette Sauerstoffradikal (X) reagiert in seiner tautomeren Ketomethylform (XI) so, daß es die Elemente des Wassers anlagert und Ringaufsprengung (XII) erleidet, woraus durch weitere Oxydation die Ketosäure entsteht:

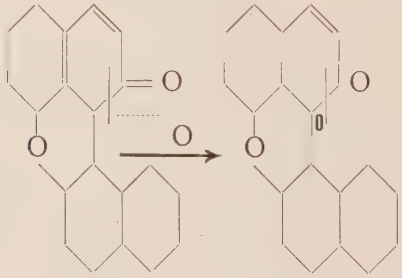
1. Reaktion



X Aroxyl XI Ketomethyl XII

Dieser Vorgang erklärt die Bildung von Säure und auch Oxyoxyd nebeneinander. Neben dem höher oxydierten Produkt der Säure, das 5 Sauerstoffaequivalent verlangt, entsteht Oxyoxyd, das nur ein Sauerstoffatom verbraucht und wahrscheinlich noch niedriger oxydierter Produkte. Da es ausgeschlossen ist, daß unter den Bedingungen der Reaktion eine nachträgliche Veresterung einmal gebildeter Säure mit Oxyoxyd stattfindet, muß der Ester in anderer Weise entstanden sein. Bei höherer Temperatur wird beim Ketomethyl unter dem Einfluß des Oxydationsmittels und Aufnahme von einem Sauerstoffatom Ringsprengung eintreten (XIII) und sich dann leicht das in Lösung vorhandene Aroxyl mit seiner freien Valenz an die freie Valenz der hypothetischen Verbindung XIII zum Ester zusammenlagern:

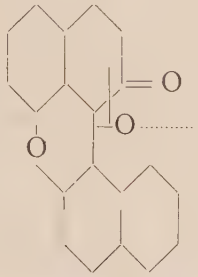
2. Reaktion.



XIII.

Bei diesem Vorgange würde keine freie Säure entstehen. Sie ist ja auch bei höherer Temperatur kaum vorhanden. Diese beiden Reaktionen lösen sich gegenseitig so ab, daß die zweite bei niederer Temperatur kaum vor sich geht und die erste bei höherer Temperatur durch die andere schnellere fast ganz verdrängt wird. Die in XIII formulierte Zwischenverbindung ist summarisch die Hälfte des Peroxyds, welches das Ketomethylradikal mit Luftsauerstoff bildet.

Dieses Peroxyd bildet bei weiterer Sauerstoffeinwirkung eine Säure, die mit der Naphtoxanthonacrylsäure identisch zu sein scheint[9]).



Bei niederer Temperatur ist das violette Sauerstoffradikal recht beständig. Nimmt man eine Oxydation bei Gegenwart von Alkohol vor, so geht die Reaktion nur bis zur Aroxylbildung. Das so abgefangene Aroxyl zeigt sich bei der Temperatur um 0^0 sehr reaktionsträge. Man kann durch Zusatz von viel Äther den Alkohol mit dem gelösten Aroxyl ausschütteln. Versetzt man die Alkoholätherlösung sofort mit Eisessig und Zinkstaub, so erhält man bei raschem Erwärmen auf dem Wasserbade bald die nur schwach gelb gefärbte Lösung des Oxyoxyds, das einen Reinheitsgrad von rund 99% hat.

2. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Daß bei der Oxidation mit Kaliumpermanganat dieselbe Säure wie bei der Oxydation mit Ferri-

9) Rieche, Dissertation Erlangen 1925.

cyankali entsteht, ist eigentlich merkwürdig. Aber bei Phenoloxydationen wirkt Permanganat manchmal nur dehydrierend, wie beim Phenol und beim o-Nitrophenol[10]) beobachtet worden ist.

Wie der Reaktionsverlauf im ersten Stadium beim β-Binaphtol ist, läßt sich nicht übersehen. Da die violette Färbung des Aroxyls nicht beobachtet wurde, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß die Reaktion in anderer Richtung verläuft, doch konnten keine Zwischenprodukte gefaßt werden, die darüber Auskunft geben. Es ist interessant, festzustellen, wann alles Binaphtol an der Reaktion teilgenommen hat. Bei Verwendung von Ferricyankali als Oxydationsmittel genügen drei Sauerstoffaequivalent, um alles Binaphtol in Reaktion zu bringen. Auffallenderweise verbraucht die Permanganatoxydation eine ungleich größere Menge Oxydationsmittel bis zur Vollständigkeit der Reaktion. Da diese Reaktion im Gegensatz zur Ferricyankalioxydation keine Temperaturabhängigkeit ergeben hat, wurden die Umsetzungen immer auf dem siedendem Wasserbade vorgenommen. Die Arbeit von Walder und Peter[11]) konnte leider nicht nachgearbeitet werden, da die Angaben über die Mengenverhältnisse zu ungenau sind.

Bei Anwendung von zwei Atomen Sauerstoff auf 1 Mol Binaphtol war noch der größte Teil unverändert. Erst bei der Einwirkung von 6 Atomen hatte alles reagiert. Der hohe Sauerstoffverbrauch wird durch die Art der entstehenden Reaktionsprodukte erklärt. Einmal entsteht die Säure $C_{20}H_{12}O_4$, die als Natriumsalz nur sehr wenig löslich ist. Diese geringe gelöste Menge wird sofort an der Doppelbindung weiter vom Oxydationsmittel angegriffen und zur Naphtoxanthoncarbonsäure (s. Formel V und VI) abgebaut. Diese Oxydationsreihe ist als Nebenreaktion aufzufassen. Der größte Teil wird zu uns

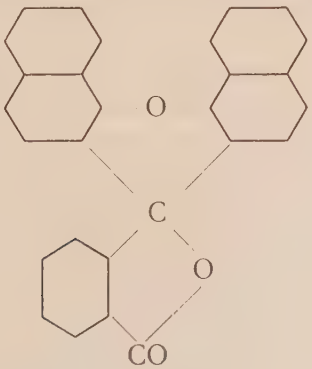
10) Ber. 52. 189, Bratz und Niemtowski.
11) Ber. 16. I. 300.

noch unbekannten Produkten abgebaut. Gerade diese Abbauprodukte sind viel leichter oxydierbar als das Binaphtol, sodaß sehr viel Oxydationsmittel zugefügt werden muß, damit kein unverändertes Binaphtol mehr vorhanden ist.

Die Oxydationsprodukte mit Permanganat sind alle alkalilöslich. Durch Auskochen des Braunsteinniederschlages mit Natronlauge geht alles in Lösung und fällt beim Zusatz von Salzsäure wieder aus. Versucht man mit 20 % iger Soda zu lösen, so lassen sich bei den verschiedenen Oxydationsversuchen Unterschiede feststellen. Bei Anwendung von 6 oder 8 oder 12 Sauerstoffaequivalent ist alles sodalöslich. Bei 24 Aequivalent hinterbleibt ein unlöslicher Anteil der gelb aussieht und neutral reagiert und auf den sich nach der Analyse die Summenformel $C_{18}H_{12}O_3$ ergibt. Bei der Steigerung der Menge Oxydationsmittel wurde die β-Naphtoxanthoncarbonsäure als unlöslich in 20 % iger Sodalösung vom Schmp. 263° isoliert. Außer diesen Produkten konnten noch einige andere Abbauprodukte beobachtet werden, doch ist die Reindarstellung nicht gelungen.

IV. Synthetische Versuche zur Gewinnung der Oxy-naphtoyl-benzoesäure.

Während die α-Oxynaphtoylbenzoesäure nach dem Verfahren von Deichler und Weizmann[12]) in



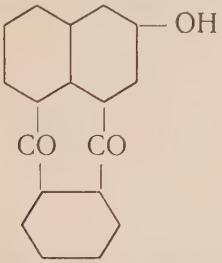
12) Soc. 107. 880—883. Ber. 36. 555.

ziemlich guter Ausbeute erhalten werden kann, und außerdem das gut erhältliche α-Naphtofluoran[13]) sich durch Behandeln mit starkem Ätzkali im Autoklaren bei höherer Temperatur in die α-Oxynaphtoylbenzoesäure und in α-Naphtol spalten läßt, ist es bisher nicht gelungen, β-Naphtol in diese Reaktion einzuführen. Das β-Naphtofluoran, welches von R. Meyer[14]) dargestellt wurde, ist nur inso geringen Mengen erhältlich, daß an eine Darstellung β-Säure nach dieser Methode nicht gedacht werden kann. Es wurde versucht, durch Änderung der Versuchsbedingungen bessere Ausbeuten zu erzielen. Aber β-Naphtol und Phtalsäureanhydrid ließen sich nach dieser Methode weder durch Temperaturänderungen noch durch Zusatz von Kondensationsmitteln wie Borsäure und Zinkchlorid in Reaktion bringen. Ebenso erfolglos verlief der schon von Deichler und Weizmann[15]) gemachte Versuch, die Darstellungsmethode der α-Säure aus α-Naphtol und Phtalsäureanhydrid mit Borsäure auf die gesuchte β-Säure zu übertragen. Es trat gar keine Kondensation ein.

Bei Verwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel trat bei höherer Temperatur, bei 170° bis 220° Sufurierung und Verkohlung ein, wobei bei längerer Einwirkung starke SO_2-Entwicklung auftritt. Temperaturen bis zu 160° bewirken auch keine Kondensation. Nur zwischen 160—165° bildet sich in geringer Ausbeute ein Kondensationsprodukt. Die Schwefelsäurelösung, die bis 160° braun ist, färbt sich dann grün. Beim Eingießen in Eiswasser scheidet sich ein gelber Körper ab, der nach dem Reinigen einen Schmp. von 196° zeigt. Er sieht gelb aus und kristallisiert sehr gut. In kaltem Alkali ist er unlöslich, in heißem löst er sich mit gelber Farbe und fällt beim Ansäuern unverändert aus.

13) Ber. 36. 556. Deichler und Weizmann.
14) Ber. 26. 204.
15) Ber. 36. 555.

Das läßt auf eine OH-Gruppe im Molekül schließen. Eine Acetylierung, die quantitativ nach Verley und Bölsing durchgeführt wurde, ergab das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe. Das Acetylderivat schmilzt bei 212°, das mit Benzoylchlorid hergestellte Benzoylderivat bei 213°. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergeben Werte, die auf einen Körper $C_{18}H_{10}O_3$ stimmen. Da sich der Körper nicht unter Farbvertiefung verküpen läßt, liegt vermutlich kein Anthrachinonderivat vor. Die folgende Formel dürfte die wahrscheinlichste sein:



Dieser Körper ist sehr beständig und läßt sich unzersetzt distillieren. Er entsteht nur dann aus den beiden Komponenten Phtalsäureanhydrid und β-Naphtol, wenn Borsäure und Schwefelsäure zugegen sind. Schwefelsäure allein verwandelt das Phtalsäureanhydrid in Phtalsäure, während β-Naphtol als leicht lösliche Sulfosäure in Lösung geht.

Dem Diketon ist ein anderer Körper beigemengt, der sich in Schwefelsäure gelbrot mit schwach grüner Fluoreszenz löst. In organischen Lösungsmitteln löst er sich auch mit grünlicher Fluoreszenz, er konnte aber nicht rein erhalten werden.

Die Kondensation von β-Naphtol und Phtalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts brachte kein Ergebnis. Ein geeignetes Lösungsmittel läßt sich schwer finden. Denn bei den niedrig siedenden wie Schwefelkohlenstoff und Ligroin tritt gar keine Kondensation ein. Die Verwendung des in der Literatur häufig als Lösungsmittel zur Friedel-Crafts'

schen Reaktion empfohlenen Chlorbenzols ist bei höherer Temperatur nicht einwandfrei, da es leicht selbst mit Phtalsäureanhydrid reagiert[16]). Auch o-Dichlorbenzol scheint ähnlich zu reagieren.

In Paraffinöl bei 130—150° wurde ein Kondensationsprodukt erhalten, das nur sehr schwer fest wird. Es sieht gelb-braun aus, löst sich in Schwefelsäure braunrot, läßt sich aber nicht reinigen.

Mit Phtalylchlorid und β-Naphtol scheinen ähnliche Produkte zu entstehen. Einmal wurde Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel genommen. Das isolierte Produkt konnte aber nicht von anorganischen Beimengungen befreit werden. Schmilzt man Phtalylchlorid und β-Naphtol direkt oder auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zusammen, so entsteht, wie auch schon früher von anderen beobachtet[17]), ein rotes harziges Produkt, das hauptsächlich aus dem Naphtolester der Phtalsäure besteht. Es löst sich in alkoholischer Kalilauge intensiv grün. Der färbende Bestandteil scheint sehr labil zu sein. und konnte nicht gefaßt werden.

Zusammenfassung.

1. Das von Bünzly und Decker erhaltene neutrale Oxydationsprodukt, das bei der Destillation Dioxyd liefert, ist der Ester zwischen Oxybinaphtylenoxyd und der β-Naphto-xanthon-4-Acrylsäure. Somit ist das Oxybinaphtylenoxyd das Zwischenprodukt das durch Destillation Dioxyd liefert.
2. Die Existenz der β-Oxynaphtoylbenzoesäure ist noch nicht sichergestellt. Die Säure läßt sich nach den üblichen Methoden nicht synthetisch erhalten.
3. Die von verschiedenen Autoren für β-Oxynaphtoylbenzoesäure gehaltene Verbindung ist die β-

16) DRP. 75 288.
17) Ber. 24. 1414 R. Meyer.

Naphtoxanthon-4-Acrylsäure, ihr weiteres Abbauprodukt die β-Naphtoxanthon-4-carbonsäure.

4. Beim Permanganatabbau des Binaphtols wurden noch weitere verschiedene Oxydationsstufen ermittelt, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt wurde.
5. Wurde eine bequeme Darstellung von reinem Oxyoxyd gefunden.
6. Bei synthetischen Versuchen wurde ein Kondensationsprodukt von β-Naphtol und Phtalsäureanhydrid gefunden, in dem das β-Naphtol in 1,8-Stellung mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getreten ist, ein Ringsystem, das bisher noch nicht bekannt war.

Experimenteller Teil.

Darstellung des β-Naphto-xanthon-4-acrylsäure-oxybinaphtylenoxydesters.

Nach der von Bünzly und Decker angegebenen Methode erhält man nur wenig von dem Körper. Am besten arbeitet man nach folgender Vorschrift:

25 g β-Binaphtol werden in einem weithalsigen Kolben von 2 l auf dem siedenden Wasserbad in 600 ccm 10%iger Natronlauge in Lösung gebracht. Unter kräftigem Turbinieren läßt man eine heiße Lösung von 90 g Ferricyankali in 400 ccm Wasser hinzutropfen. Die Reaktionstemperatur muß zwischen 70 und 80° gehalten werden. Der beim Zutropfen zuerst entstehende violettblaue Niederschlag verschwindet sofort und ein hellgelber Niederschlag fällt aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wird er auf dem Wasserbade getrocknet. Die rohe Substanz wird mit wenig Eisessig gekocht und so von den leicht löslichen Verunreinigungen befreit. Zurück bleibt ein gelber Körper, der sehr schwer löslich ist in Alkohol, Äther, Essigester, leichter in Benzol und Eisessig, besser in Chlorbenzol. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol 247°, nach dem Trocknen im Hochvakuum 248°. Der Körper ist unlöslich in Alkalien und Wasser, in Schwefelsäure löst er sich mit leuchtend rotbrauner Farbe, die bei längerem Stehen blau wird. Ausbeute 80%.

Analytisches.

Trocknen des kristallbenzolhaltigen Oxyoxydesters im Hochvakuum bei 180°.

Eingewogen: 0'1271 g Subst.
Abnahme: 0'0162 g

gefunden: 12,6%

Ber. für 1 Mol Ester + 1 Mol Benzol 11,82%.

Analyse eines Esters mit Kristallbenzol.

5,674 mg	Subst.	17,367 mg CO_2;	2,298 mg H_2O
$C_{40}H_{22}O_5$	Ber.	83,61% C	4,27% H
$+ C_6H_6$	gef.	83,50% C	4,53% H

Analyse eines Esters mit Kristallchlorbenzol.

0,1683 g	Subst.	0,4922 g CO_2;	0,0623 g H_2O
$C_{40}H_{22}O_5$	Ber.	79,53% C	3,92% H
$+ C_6H_5Cl$	gef.	79,75% C	4,14% H

Analyse des Lösungsmittelfreien Esters.

0,0945 g	Subst.	0,2858 g CO_2;	0,0344 g H_2O
0,1041 g	„	0,3155 g CO_2;	0,0368 g H_2O
4,723 mg	„	14,292 mg CO_2;	1,775 mg H_2O
$C_{40}H_{22}O_5$	Ber.	82,45% C	3,81% H
	Gef.	82,50% C	4,07% H
		82,65% C	3,96% H
		82,54% C	4,26% H

Verseifung des Oxyoxydesters mit alkoholischer Kalilauge.

6 g Ester werden eine Stunde lang mit einem Gemisch von 50 ccm 50%iger Kalilauge und 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erwärmt. Dann wurde vom entstandenen Dioxyd (0,45 g) abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern mit Salzsäure ein Gemisch von Oxyoxyd und Naphto-xanthon-acrylsäure aus und zwar 4,70 g. Durch Eindampfen des malzsauren Filtrates wurden noch 0,60 g verunreinigte Säure erhalten. 4 g Oxyoxydsäure-Gemisch ergaben bei der Trennung mit 50 ccm 20%iger Soda 2 g Säure in Lösung und 1,65 g ungelöstes Oxyoxyd. Die Verseifung hat also ergeben:

2,95 g	Säure
2,00 g	Oxyoxyd
0,45 g	Dioxyd
5,40 g	

Betrachtet man das Dioxyd als umgewandeltes Oxyoxyd, so stehen sich 2,95 g Säure und 2,45 g Oxyoxyd gegenüber, die sich bei dem Verhältnis der Molgewichte von Oxyoxyd zur Säure von 284:316 ungefähr wie 1:1 verhalten.

Bestimmung der Reinheit des Oxyoxyds durch quantitative Acetylierung.

Es wurde nach Verley und Bölsing[1]) mit eingestellter Mischung von Essigsäureanhydrid und Pyridin gearbeitet.

1,5797 g Subst. 5 ccm Mischung entspr. 67,25 ccm $\frac{n}{5}$ NaOH

zurücktitriert	29,45 ccm
verbraucht	37,80 ccm $\frac{n}{5}$ NaOH

Gefunden 1,5797 g Oxyoxyd gleich 100%, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß der Umschlag von Phenolphtalein in der gelben Suspension von Oxyoxydacetat nur schwer zu erkennen ist. Durch Ausfällen mit viel Wasser wurde das Acetylderivat des Oxyoxyds flockig erhalten. Nach dem Umkristallisieren liegt der Schmp. bei 199°.

Analyse.

0,1384 g Subst.		0,4099 g CO_2	0,0542 g H_2O
$C_{22}H_{14}O_3$	Ber.	80,96% C;	4,33% H
	Gef.	80,77% C;	4,38% H

Der Ester wurde mit Essigsäureanhydrid und Pyridin eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und der gelöste Körper mit Wasser ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen und Umkristallisieren aus Chlorbenzol zeigte der Körper unveränderten Schmelzpunkt. Kocht man den Ester stundenlang mit Eisessig und Zinkstaub, so tritt keine Einwirkung ein. Eine gesättigte Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig wurde mit einer gesättigten Lösung von Ester in Eisessig versetzt. Nach monatelangem Stehen wurde mit Wasser ausgefällt

und nur unverändertes Ausgangsmaterial erhalten. Durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade oder kürzeres Kochen trat auch keine Reaktion ein. Mit Schwefelsäure läßt sich der Ester leicht spalten. Nach einer Stunde ist die Spaltung vollständig. In der Wärme und auch bei längerem Stehen verkohlt jedoch die Substanz bei dieser Behandlung.

Die Darstellung der β-Naphtoxanthon-4-acrylsäure mit Ferricyankalium.

Oxydiert man 25 g Binaphtol in 600 ccm 10%iger Natronlauge mit 88 g Ferricyankali in 500 ccm Wasser bei Zimmertemperatur, so erhält man im Oxydationsniederschlag das Natriumsalz der Säure, das man mit wenig heißem Alkohol herauslösen kann. Beim Erkalten scheidet sie sich in großen noch braun gefärbten Kristallen aus. Beim Einengen der Mutterlauge kann man diese Menge noch vermehren. Durch kurzes Kochen mit Salzsäure 1:3 wird die freie Säure schön weiß erhalten. Sie kristallisiert gut aus Eisessig und Chlorbenzol, ist schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Methylalkohol. Das Natriumsalz der Säure ist in Soda und Alkali und Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol. Die Lösung in Alkali ist fast farblos, die in Schwefelsäure gelbgrün. Zur Reinigung empfiehlt es sich, die Säure abwechselnd aus Eisessig und Chlorbenzol umzukristallisieren, evt. unter Zusatz von Tierkohle. Sie bildet feine haarförmige mikrokristalline Kristalle, die sich zu Nestern zusammenballen. Schmp. 256° unter Zersetzung und Braunfärbung.

Die Darstellung der Säure mit Kaliumpermanganat.

25 g Binaphtol werden in 600 ccm 10%iger Natronlauge auf dem siedenden Wasserbade in Lösung gebracht und zu der ständig weiter erhitzten Lösung unter schnellem Turbinieren 50 g feinpulverisiertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen zugesetzt. Es ist nicht nötig, das Oxydationsmittel vorher zu

lösen. Beim jedesmaligen Zusatz von Oxydationsmitteln tritt eine starke Reaktionswärme auf, die leicht ein Überschäumen der Masse verursacht. Durch Zuspritzen von etwas kaltem Wasser läßt sich das sofort beheben. Wenn im Verlaufe einer Stunde alles Permanganat zugesetzt ist, wird noch eine Stunde ohne Turbinieren erhitzt. Dabei setzt sich der Niederschlag ab und kann heiß gut filtriert werden. Er wird mit heißem Wasser sofort nachgewaschen, bis das zunächst braune Filtrat fast farblos durchläuft. Aus dem Filtrat fällt mit Salzsäure ein rötlichgelber Niederschlag aus, der nicht bei der weiteren Behandlung die von Walder beobachteten Farbreaktionen zeigt, daß er über dunkelgrün und blaugrün grüne Farbe annimmt. Er behält bei längerem Stehen und auch beim Trocknen seine Farbe unverändert bei. Zur Gewinnung der Säure wird der getrocknete Niederschlag mit 50 ccm Alkohol ausgezogen[1]), wobei die Säure ziemlich rein weiß als unlöslich hinterbleibt. Sie hat nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmp. von 256°.

Analytisches.

Säure aus der Verseifung des Esters.

0,1169 g Subst.		0,3250 g CO_2	0,0414 g H_2O
$C_{20}H_{12}O_4$	Ber.	75,92% C	3,83% H
	Gef.	75,82% C	3,86% H

Säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

0,0877 g Subst.		0,2436 g CO_2	0,0303 g H_2O
0,1226 g „		0,3404 g „	0,0438 g „
	Gef.	75,75% C	3,87% H
		75,73% „	4,00% „

1) Die weitere Verarbeitung der Alkohollösung siehe weiter unten S. 46.

Säure durch Oxydation mit Ferricyankali.

0,3587 g Subst.	0,9973 g CO_2	0,1289 g H_2O
6,004 mg „	16,648 mg „	2,370 mg „
4,145 mg „	11,462 mg „	1,550 mg „
	Gef. 75,83% C	4,02% H
	75,65% „	4,41% „
	75,45% „	4,14% „

Gegen Eisessig und Zinkstaub erweist sich die Säure sehr beständig. Längeres Kochen bleibt ohne Einwirkung. Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat läßt keine Acetylierung eintreten. Die Masse erstarrt in der Kälte zu einem weißen Kristallbrei, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum ein Produkt liefert, das einen Schmp. von 135° zeigt, sofort wieder fest wird und jetzt bei 243° schmilzt. Durch vorsichtiges Umlösen in Aceton erhält man ein Produkt, das zuerst bei 141° schmilzt, wieder fest wird und dann bei 248° schmilzt. Der so veränderte Körper läßt durch sehr häufiges Umkristallisieren seinen F.P. auf 256° erhöhen.

Analyse des bei 141° schmelzenden Körpers.

3,847 mg Subst.	11,357 mg CO_2	1,427 mg H_2O
	Gef. 80,54% C	4,15% H

Löst man die Säure in Phenylhydrazin unter Zusatz von etwas Eisessig in der Wärme und kocht noch eine zeitlang, oder läßt man eine kaltgesättigte Lösung beider aufeinander einwirken, so erhält man beim Ausfällen mit Wasser zwar ein gelblich gefärbtes Produkt, das durch Umkristallisieren aus Eisessig leicht farblos wird und den unveränderten Schmelzpunkt der Säure zeigt. Die Spaltung der Säure beim Schmelzen mit Ätznatron verläuft unübersichtlich. Beim Eintragen des Natriumsalzes in die Schmelze trat immer Verkohlung ein. Die Schmelze wurde erkalten gelassen und dann mit

Wasser übergossen. Sie löste sich ganz, auch die dunklen Bestandteile. Beim Ansäuern fiel ein schwarzer Niederschlag aus, der in Soda zum Teil unter Aufschäumen löslich war. Der Schmelzpunkt des aus der Sodalösung ausgefällten Körpers lag nach dem Umkristallisieren aus Benzol unscharf bei 125—130°. Der Rückstand des Sodaauszuges war schwarz und konnte nicht umkristallisiert werden.

Mit Nitriersäure gibt die Naphtoxanthomacrylsäure beim Lösen in der Kälte und nach kurzem Einwirkenlassen von drei Minuten eine violette Lösung, aus der beim Eingießen in Wasser ein violetter Niederschlag ausfällt. Wurde die Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so fiel ein gelber Niederschlag aus. Schmelzpunkt unscharf gegen 120°. Mit Benzopersäure in Chloroformlösung reagiert die Säure garnicht. Die Titration ergab nach 14 Tagen noch keinen Verbrauch.

Titrationen der Säure gegen Natronlauge (Mol. Gew. 316).

Es wurde heiß in 50%igem Alkohol gegen Phenolphtalein titriert.

I. Säure aus der Verseifung.

1. 0,1319 g Subst. 10,00 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH vorgelegt
5,72 ccm $\frac{n}{10}$ „ zurücktitriert
Verbrauch 4,18 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
Das entspricht 100,3% der Theorie.

2. 0,1617 g Subst. 10,00 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH vorgelegt
4,88 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH zurücktitriert
Verbrauch 5,12 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
Das entspricht 100% der Theorie.

II. Säure durch Oxydation mit Permanganat.

1. 0,1500 g Subst. 10,00 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH vorgelegt
5,27 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH zurücktitriert
Verbrauch 4,73 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
Das entspricht 99,53% der Theorie.

2. 0,1010 g Subst. 10,00 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH vorgelegt
6,81 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH zurücktitriert
Verbrauch 3,19 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
Das entspricht 99,75% der Theorie.

III. Säure durch Oxydation mit Ferricyankali.

1. 0,0836 Subst. 10,00 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH vorgelegt
7,36 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH zurücktitriert
Verbrauch 2,64 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
Das entspricht 99,25% der Theorie.

2. 0,0934 g Subst. 10,00 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH vorgelegt
7,06 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH zurücktitriert
Verbrauch 2,94 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
Das entspricht 99,66% der Theorie.

Darstellung des Tetrabromkörpers der Säure.

5 g Säure werden fein zerrieben in 100 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wird Brom durch den Kühler im Überschuß zugegeben. Nach 2 stündigem Erhitzen ist die Umsetzung vollständig. Das Bromderivat ist nahezu unlöslich in Schwefelkohlenstoff, während sich die Säure etwas löst. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mehrmals mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Der Körper sieht rein gelb aus und läßt sich auf dem Wasserbade trocknen, wobei er

sich dunkler färbt. Schmp. unscharf gegen 140°. Lösungsfarbe in Schwefelsäure gelbgrün mit grüner Fluoreszenz. Der Körper ist kaum löslich in Chlorbenzol, Benzol und Xylol, leicht in Eisessig und Aceton. In den Lösungsmitteln verändert sich das Bromderivat.

Analyse:

0,1175 g Subst.		0,1652 g CO_2;	0,0220 g H_2O
$C_{20}H_{12}O_4Br_4$	Ber.	37,75% C	1,90% H
	Gef.	38,34% „	2,09% „

Bei der Titration der Säure mit Chlorjod in Chloroformlösung fällt ein Körper aus, der mit Chloroform ausgewaschen folgende Analyse gibt:

6,708 mg Subst.		9,660 mg CO_2;	1,365 mg H_2O
$C_{20}H_{12}O_4J_2Cl_2$	Ber.	37,45% C	1,89% H
	Gef.	39,29% „	2,28% „

1. Umlagerung der Säure mit Essigsäureanhydrid-Pyridin-Gemisch.

Wird die Säure eine Stunde mit der Mischung gekocht, so erhält man beim Eingießen in Wasser einen weißen Körper, der nach dem Absaugen und Trocknen aus Eisessig umkristallisiert wurde. Er schmilzt bis 325° noch nicht. Die Löslichkeiten gegen den Ausgangskörper sind unverändert.

2. mit Schwefelsäure.

Die Lösung der Säure in Schwefelsäure ergibt nach einstündiger Einwirkung dieselbe Veränderung. Die Lösung wird in Eis gegossen und der weiße Niederschlag wieder mit Eisessig und Chlorbenzol gereinigt.

Analysen:

Aus der Umlagerung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid.

4,392 mg Subst.		12,102 mg CO_2;	1,633 mg H_2O
$C_{20}H_{12}O_4$	Ber.	75,92% C	3,83% H
	Gef.	75,15% „	4,15% „

Säurekomponente des Esters aus der Schwefelsäureverseifung.

4,935 mg Subst. 13,690 mg CO_2; 1,754 mg H_2O
Gef. 75,66% C 3,98% H

Destillation der Naphtoxanthonacrylsäure.

In eine kleine Retorte aus schwer schmelzbarem Glas wird bis zur Hälfte Säure eingefüllt und schnell bis zur Rotglut erhitzt. Unter starkem Aufschäumen und Braunfärbung zersetzt sich die Säure. Es entweichen gelbe Dämpfe, die sich sofort im Retortenhalz zu schweren öligen Tropfen kondensieren und erst durch weiteres Erhitzen ablaufen. In der Retorte bleiben verkohlte Massen zurück. Mit Äther läßt sich das Destillat in zwei Körper trennen, von denen der eine in Äther unlöslich ist. Der Äther löst den anderen mit brauner Farbe. Beim Eindampfen hinterbleibt ein braunes Harz, das sich nicht umkristallisieren läßt aber mit Alkohol angerieben fest wird. Das Produkt schmilzt dann bei 80°. Lösungsfarbe in H_2SO_4 gelb mit blauer Fluoreszenz.

Analyse:

6,610 mg Subst. 19,419 mg CO_2; 2,553 mg H_2O
$C_{20}H_{12}O_3$ Ber. 79,97% C 4,03% H
Gef. 80,10% „ 4,32% „

Destilliert man dieses Produkt mit Zinkstaub, so geht ein helleres Öl über, das beim Erkalten kristallin wird. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sientert langsam unter 100° zusammen. Lösung in Schwefelsäure gelb mit intensiv grüner Fluoreszenz.

Analyse:

4,685 mg Subst. 14,912 mg CO_2; 2,238 mg H_2O
$C_{17}H_{10}O$ Ber. 88,70% C 4,38% H
Gef. 86,81% „ 4,24% „

Der in Äther unlösliche Bestandteil des Destillats hatte folgende Eigenschaften. Er löst sich in den

organischen Lösungsmitteln, wie Eisessig und Ligroin mäßig, fast gar nicht in Alkohol, gut in Chlorbenzol. Alle Lösungen fluoreszieren grün. Schmp. 229°. In Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz.

Analyse:

3,704 mg Subst.	11,324 mg CO_2;	1,232 mg H_2O
4,470 mg „	13,681 mg „	1,692 mg „
$C_{19}H_{12}O_2$	Ber. 83,79% C	4,55% H
	Gef. 83,42% „	3,72% „
	83,50% „	4,23% „

Oxyoxyddarstellung.

35 g Binaphtol werden in 400 ccm 10%iger NaOH heiß gelöst und auf 0° abgekühlt. Die Lösung von 48 g Ferricyankali in 400 ccm Wasser wird ebenfalls auf 0° abgekühlt, in einem großen Scheidetrichter mit 250 ccm Alkohol gemischt und noch etwas Eis zugegeben. Dazu wird die Binaphtollösung portionsweise hinzugefügt und jedesmal kräftig durchgeschüttelt. Die Temperatur muß mit Eis auf 0° gehalten werden. Die Masse nimmt dabei violette Farbe an und wird nach vollständigem Zusatz der Binaphtollösung noch ungefähr 5 Minuten geschüttelt. Dann werden 400 ccm Äther zugefügt, nochmals kräftig geschüttelt bis die untere wässerige Schicht nur noch schwach gelb gefärbt ist. Nach dem Trennen der Schichten wird die violette Alkohol-Äther-Lösung filtriert und ungetrocknet sofort mit viel Eisessig und Zinkstaub versetzt und auf dem Wasserbade solange erhitzt bis aller Äther und Alkohol abdestilliert und die Lösung klar geworden ist und nur noch schwach gelbe Farbe zeigt. Die heiße Eisessiglösung wird in viel Eiswasser einfiltriert, wobei sich das Oxyoxyd zunächst ölig abscheidet, aber bald fest wird. Ausbeute 60%.

Titration gegen Essigsäureanhydrid-Pyridin-Gemisch.

1,873 g Subst. 10 ccm Mischung entspr. 108,50 ccm $\frac{n}{5}$ NaOH

zurücktitriert 75,90 „ $\frac{n}{5}$ „

verbraucht 32,60 ccm $\frac{n}{5}$ NaOH

Gefunden 1,8528 g Oxyoxyd = 98,9%.

Darstellung der β-Naphtoxanthon-4-carbonsäure.

Man oxydiert β-Naphtol wie bei der Darstellung der Naphtoxanthonacrylsäure angegeben, jedoch nimmt man auf 25 g Binaphtol 75 g Kaliumpermanganat. Das erhaltene Rohprodukt wird noch feucht mit 20%iger Soda drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Natriumsalz der Säure als unlöslich zurückbleibt. Durch Auskochen mit Salzsäure erhält man die freie Säure. Sie ist schwach gelblich gefärbt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig und Chlorbenzol unter Zusatz von Tierkohle erhält man sie farblos vom Schmp. 263°. Sie wird von Schwefelsäure gelbgrün, von verdünnter Soda und verdünnten Alkalien wird sie nur in der Wärme gelöst und zwar farblos. Benzol löst mäßig, Alkohol schlecht. Ausbeute nur 10%.

Analyse:

0,2294 g	Subst.	0,6518 g CO_2;	0,0755 g H_2O
0,1260 g	„	0,3440 g „	0,0403 g „
$C_{18}H_{10}O_4$	Ber.	74,46% C	3,48% H
	Gef.	74,24% „	3,53% „
		74,46% „	3,58% „

Darstellung des gelben Körpers vom Schmp. 283°.

Unter Verwendung von nur 50 g Permanganat erhält man unter den Bedingungen der vorstehenden Oxydation als soda-unlöslich einen gelben Körper. Aus Eisessig und Chlorbenzol kristallisiert er sehr gut. In Alkohol, Essigester und Äther ist er kaum

löslich. Lösungsfarbe in Schwefelsäure gelbgrün. In siedenden Ätzalkalien ist er löslich. Mit Pyridin-essigsäureanhydrid erwärmt erleidet er keine Veränderung. Der mit Wasser ausgefällte Körper zeigt nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig den unveränderten Schmp. von 283° unter Zersetzung und Braunfärbung wie der Ausgangskörper. Die alkoholische Lösung reagiert gegen Lackmus neutral.

Analyse:

0,0989 g	Subst.	0,2878 g CO_2;	0,0365 g H_2O
0,1327 g	„	0,3855 g „	0,0472 g „
$C_{19}H_{12}O_3$	Ber.	78,16% C	4,16% H
$C_{20}H_{12}O_3$	Ber.	79,97% „	4,03% „
	Gef.	79,36% „	4,13% „
		79,23% „	3,98% „

Braunes Oxydationsprodukt mit Permanganat.

Versetzt man den dunkelbraunen Alkoholauszug des rohen Oxydationsproduktes (s. S. 38 Fußnote) vorsichtig mit verdünnter Natronlauge und Wasser, so erhält man bei vorsichtigem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen Niederschlag, der genau dieselbe rötlich-gelbe Farbe wie das Rohprodukt hat. Durch scharfes Absaugen und Trocknen im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium erhält man ein amorphes braunes Produkt, das sich nicht umkristallisieren läßt, weil es aus keinem Lösungsmittel wieder herauskommt. Durch Lösen in Xylol und Umfällen mit Petroläther kann man es reinigen. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, über 200° verkohlt sie langsam. Die alkoholische Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Ausbeute roh etwa 15 g aus 25 g Binaphtol.

Analyse:

0,0913 g	Subst.	0,2577 g CO_2;	0,0342 g H_2O
	Gef.	76,98% C	4,19% H

Darstellung des Diketons $C_{18}H_{10}O_3$.

20 g β-Naphtol, 20 g Phtalsäureanhydrid, 100 ccm konz. Schwefelsäure und 20 g Borsäure werden zusammengegeben und in einem Rundkolben mti weitem Steigrohr 6 Stunden im Ölbade von der Temperatur von 160—165° erhitzt. Die grüne Reaktionsmasse wird dann in viel Eiswasser unter Umrühren eingegossen und nach einigem Stehen scharf abgesaugt. Der gelbgrüne Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen. Dann wird er in Wasser aufgeschwemmt und solange vorsichtig mit Sodalösung versetzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr auftritt und die Lösung eine geringe Gelbfärbung annimmt. Dabei löst sich die ausgefallene Phtalsäure aus dem Niederschlag heraus. Nach dem Absaugen und Trocknen wird abwechselnd aus Eisessig und Chlorbenzol umkristallisiert. Der reine Körper sieht gelb aus und zeigt den Schmp. von 196°. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb. In Ätzalkalien ist der Körper mit gelber Farbe löslich. Mit Säuren fällt er unverändert aus. Gegen Lackmus zeigt er neutrale Reaktion.

Quantitative Acetylierung des gelben Körpers.

0,2901 g Subst.	5 ccm	Mischung entspr.	67,25 ccm	— NaOH
		zurücktitriert	62,12 „	— „
		verbraucht	5,13 ccm	— NaOH
$C_{18}H_{10}O_3$	Ber.	Mol. Gew.	274,08	
	Gef.	„ „	282,00	

Analyse des Acetates nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol F.P. 212°.

6,193 mg Subst.	17,269 mg CO_2;	2,195 mg H_2O	
$C_{18}H_{10}O_3$	Ber.	75,94% C	3,91% H
	Gef.	76,08% „	3,96% „

In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid wurde das Benzoylderivat erhalten. F.P. 213° aus Chlorbenzol.

Analyse:

5,814 mg Subst.	16,817 mg CO_2;	2,114 mg H_2O	
$C_{25}H_{14}O_4$	Ber. 79,40% C	4,70% H	
	Gef. 78,93% „	4,07% „	

Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Bestimmungen wurden nach der Siedepunktsmethode mit dem Mikroapparat von Rieche in Chlorbenzol ausgeführt. Da die Konstante für Chlorbenzol unbekannt war, wurde sie bestimmt und zwar mit Binaphtylendioxyd, β-Naphtol und Acenaphten. K = 4370 (1—3).

1. Binaphtylendioxyd 0,0270 g Subst. Δ T = 0,094°
   4,424 g Chlorbenzol. K = 4344.
2. β-Naphtol 0,0161 g Subst. Δ T = 0,112°
   4,424 g Chlorbenzol. K = 4432.
3. Acenaphten 0,0483 g Subst. Δ T = 0,108°
   4,424 g Chlorbenzol. K = 4345.
4. Oxyoxydester 0,0243 g Subst. Δ T = 0,042°
   4,424 g Chlorbenzol. Mol. Gew. gef. 571,5
   ber. 582,1
5. Mit Essigsäureanhydrid-Pyridin-Gemisch umgelagerte Säure. 0,0330 g Subst. Δ T = 0,105°
   4,424 g Chlorbenzol. Mol. Gew. gef. 311
   ber. 316
6. Gelber Körper Schmp. 283°.
   0,0202 g Subst. Δ T = 0,050°
   0,0551 g „ Δ T = 0,127°
   4,424 g Chlorbenzol. Mol. Gew. gef. 399 und 429
7. Diketon F.P. 196° 0,0259 g Subst. Δ T = 0,100°
   0,0161 g „ Δ T = 0,063°
   4,424 g Chlorbenzol. Mol. Gew. gef. 256 und 265
   ber. 274

8. Naphtoxanthonacrylsäure
   0,0190 g Subst. Δ T = 0,049°
   0,0225 g „ Δ T = 0,054°
   4,208 g Eisessig. Mol. Gew. gef. 283 und 304
   ber. 316
9. umgelagerte Säure 0,0188 g Subst. Δ T = 0,041°
   4,208 g Eisessig. Mol. Gew. gef. 335.

Lebenslauf.

Am 7. Oktober 1902 wurde ich, Karl Otto Richard Jungholt, als Sohn des Pfarrers Heinrich Jungholt und seiner Ehefrau Ernestine, geb. Pelzer, zu Bockhorst geboren. Von 1918 bis 1922 besuchte ich das Realgymnasium in Osnabrück und erhielt am 11. März 1922 das Zeugnis der Reife. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie. Ich studierte in Münster zwei, in Erlangen ein, in Münster ein und seit Mai 1924 zehn Semester in Erlangen. Im Juli 1925 bestand ich das erste und im Mai 1927 das zweite Verbandsexamen.

Ich bin evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehöriger.